

明 細 書

高防湿性フィルム、及びその製造方法

技術分野

本発明は、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を少なくとも含み、高密度を有するフィルムに関する。より詳しくは、前記フィルムの密度が 1.80 g/cm^3 以上であり、赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)] が2.5以下であり、且つ赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] が1.2以上である酸素ガスバリア性と共に優れた防湿性を有するフィルム、及びその製造方法を提供する。

従って、本発明のフィルム、及びその積層体の用途としては、酸素等の影響により劣化を受けやすく、湿気を嫌う食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、電子機器部材、包装容器などの材料に適している。更に長期にわたり安定した酸素ガスバリア性能が必要で、且つ、ボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料、又は防湿性を必要とする電子部品の包装材料として好適に使用することができる。

背景技術

ポリ（メタ）アクリル酸やポリビニルアルコールに代表される、分子内に親水性の高い水素結合性基を含有する重合体は、ガスバリア性重合体として公知である。しかしこれら重合体単独からなるフィルムは、乾燥条件下においては、非常に優れた酸素等のガスバリア性を有する一方で、高湿度条件下においては、その親水性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下する。また熱水には溶解する等、湿度や熱水に対する耐性に問題があり、それがこれら重合体のガスバリア

性樹脂としての工業的な利用に制限を与えている。

かかる問題を解決するために、特許文献1（特開平10-237180号公報（請求項1））において、化学構造中にポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールとの反応によって形成されたエステル結合とポリ（メタ）アクリル酸と多価金属イオンとの間に形成されたイオン結合を有することを特徴とするガスバリア性樹脂組成物が提案された。この特許文献1では、前記、エステル結合とイオン結合の割合を特定の範囲に限定することにより、高温水蒸気や熱水に対する耐性を有するガスバリア性フィルムが得られること、ポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールとの間に、熱処理によってエステル結合を形成させる方法、及び熱処理後のポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールの混合物を更に多価金属化合物を含有する水中に浸漬することにより、ポリ（メタ）アクリル酸と多価金属イオンとの間にイオン結合を形成させる方法が開示されている。

また、特許文献2（特願平2002-121246号（請求項1））には、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）が0.25以上であるフィルムが開示されている。

しかし、前記特許文献1では、十分な酸素ガスバリア性や高温水蒸気、熱水に対する耐性を発現させるために、ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール系ポリマーの混合物を熱処理等の処理操作により変性させる必要がある。変性が不十分であると、混合物中のポリアルコールの存在により、優れた酸素ガスバリア性は得られるものの、高温水蒸気や熱水に対する耐性、即ち防湿性が得難くなる。特許文献2のフィルムについても、優れた酸素ガスバリア性は得られるものの、防湿性の改善が更に望まれている。防湿材、特に高防湿材としては、従来、金属、金属箔、ガラスなどが用いられているが、電子部品、及び電子機器等

の部材、又はそれらの包装材としては、透明性、可撓性などの面で、プラスチック材料の適用が望まれ、特に防湿性、酸素ガスバリア性を有するプラスチック材料の開発が待望されている。

本発明の目的は、ポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を少なくとも含むフィルムであって酸素ガスバリア性と共に防湿性を有するフィルム、及びその製造方法を提供することである。

発明の開示

本発明者らは、ポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を少なくとも含むフィルムを用いて、ポリカルボン酸系重合体（A）の親水性基や多価金属との塩形成などに起因する水分を極端なところまで低減させ、重合体分子の構造を高密度化することで、酸素ガスバリア性と防湿性の格段の向上が達成できないか、鋭意検討した。その結果、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属塩（B）を含む溶液を塗工（塗布、或いは、コーティングとも云う）して得た乾燥フィルムを所定の条件で熱処理すると、フィルム中の水分が除去され、その結果高密度な構造を有するフィルムが得られ、高い酸素ガスバリア性と、優れた防湿性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第1は、ポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を少なくとも含むフィルムであって、密度が 1.80 g/cm^3 以上であり、赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700\sim2500\text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800\sim1500\text{ cm}^{-1}$)] が2.5以下であり、かつ赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] (A_{1560}/A_{1700}) が1.2以上であるフィルムを提供する。

本発明の第2は、ポリカルボン酸系重合体（A）の全てのカルボキシ基に対して、

0. 5 化学当量以上の量の多価金属を含む前記第 1 の発明のフィルムを提供する。

本発明の第 3 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも 1 種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、又はそれらの混合物である前記第 1 ～第 2 のいずれかの発明のフィルムを提供する。

本発明の第 4 は、多価金属が 2 価である前記第 1 ～第 3 のいずれかの発明のフィルムを提供する。

本発明の第 5 は、水蒸気透過度が $15 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下 (40°C 、相対湿度 90%) である前記第 1 ～第 4 のいずれかの発明のフィルムを提供する。

本発明の第 6 は、酸素透過度が $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下 (30°C 、相対湿度 80%) である前記第 1 ～第 5 の発明のフィルムを提供する。

本発明の第 7 は、前記第 1 ～第 6 のいずれかの発明のフィルムを基材の少なくとも片側に配してなる積層体を提供する。

本発明の第 8 は、ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、及び揮発性塩基 (C) 又は酸 (D) のいずれか一方と溶媒を含む混合物の溶液又は分散液 (塗工液) を、基材上に塗工し、フィルムを形成した後、基材とともに、又は基材からフィルムを分離して、 $60^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熱処理することを特徴とする赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)] が 2.5 以下で、赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] が 1.2 以上であって、且つ、密度が 1.80 g/cm^3 以上であるフィルムの製造方法を提供する。

本発明の第 9 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.5 化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) を加える前記第 8 の発明のフィ

ルムの製造方法を提供する。

本発明の第10は、ポリカルボン酸系重合体（A）が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、又はそれらの混合物である前記第8又は第9の発明のフィルムの製造方法を提供する。

本発明の第11は、多価金属化合物（B）が2価の金属化合物である前記第8～10のいずれかの発明のフィルムの製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のフィルムは、ポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を少なくとも含み、密度が 1.80 g/cm^3 以上であり、赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700\sim2500\text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800\sim1500\text{ cm}^{-1}$)] が2.5以下であり、且つ赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] が1.2以上であることを特徴とする酸素ガスバリア性、及び防湿性を有するフィルムである。尚、本発明においては、上記の面積比を簡略化して、赤外線吸収スペクトルの面積比 α 、或いは単に面積比 α と表現したり、また、前記ピーク比を簡略化して赤外線吸収スペクトルのピーク比 β 、或いは単にピーク比 β と表現する場合もある。

なお、本発明で云う酸素ガスバリア性とは、高湿度条件下において低酸素透過度を有することを意味している。特に断りのない限り、温度 30°C 、相対湿度（RH）80％における酸素透過度を云う。

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）が好ましくは、特定の要件を満たしている場合には、特に本発明のフィルムは高湿度下でも酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水に対する耐水性を有する。

その要件とは、本発明のフィルムの原料であるポリカルボン酸系重合体（A）単独から形成されるフィルムの乾燥条件（温度30℃、相対湿度0%）における酸素透過係数が特定値以下であることを云う。ここで云う酸素透過係数とは、酸素透過度の測定値にフィルム厚さを乗じたもので、フィルム厚さによらないポリカルボン酸系重合体（A）固有の酸素ガスバリア性を表す値である。ここで酸素透過度の測定条件として乾燥状態を用いている理由は、ポリカルボン酸系重合体（A）単独から形成されるフィルムの酸素透過係数が相対湿度の影響で変化するからである。乾燥状態とは、試料を相対湿度0%の条件で乾燥したことを云う。そうすることにより、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）の固有値を表すことができる。重合体のガス透過係数には、重合体の分子構造や物理的状态、ガスの種類や測定雰囲気等が影響を与える。従って、ガスの種類、測定雰囲気、及び重合体フィルムの調製法を限定することにより、ガス透過係数を重合体の構造を反映する変数として採用することができる。重合体の分子構造とガス透過係数の関係については、ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, VOL. 2, p. 177 (1985), John Wiley & Sons, Inc. を参照することができる。

本発明で原料として用いるポリカルボン酸系重合体（A）は、既存のポリカルボン酸系重合体であれば、特に制限はないが、本発明のフィルムの酸素ガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安定性の観点から、原料としてのポリカルボン酸系重合体（A）は、そのフィルム状成形物について、乾燥条件下（30℃、相対湿度0%）で測定した酸素透過係数が好ましくは $1000\text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、更に好ましくは $500\text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であり、最も好ましくは $100\text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m}$

／（ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ）以下のものである。

酸素透過係数は、例えば以下の方法で求めることができる。

ポリカルボン酸系重合体（A）を水に溶解して10重量%の水溶液を調製する。次に調製した溶液をバーコーターを用いて、プラスチックからなる基材上にコーティング、乾燥することにより、厚さ1 μm のポリカルボン酸系重合体層が形成されたコーティングフィルムを作成する。得られたコーティングフィルムを乾燥したときの30℃、相対湿度0%における酸素透過度を測定する。ここでプラスチック基材として、その酸素透過度が既知の任意のプラスチックフィルムを用いる。そして、得られたポリカルボン酸系重合体（A）のコーティングフィルムの酸素透過度が基材として用いたプラスチックフィルム単独の酸素透過度に対して、10分の1以下であれば、その酸素透過度の測定値が、ほぼポリカルボン酸系重合体（A）の層単独の酸素透過度と見なすことができる。

また得られた値は、厚さ1 μm のポリカルボン酸系重合体（A）の酸素透過度であるため、その値に1 μm を乗じることにより、酸素透過係数に変換することができる。また、酸素透過度の測定は、例えばModern Control社製酸素透過試験器OXTRAN™ 2/20を用いて行うことができる。測定方法は、JIS K-7126、B法（等圧法）、及びASTM D3985-81に準拠し、測定値は、単位 cm^3 （STP）／（ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ）で表記した。ここで（STP）は酸素の体積を規定するための標準条件（0℃、1気圧）を意味する。

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）は、既存のポリカルボン酸系重合体を用いることができるが、既存のポリカルボン酸系重合体とは、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する重合体の総称である。具体的には、重合性単量体として、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を用いた単独重合体、単量体成

分として、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなり、それらの少なくとも2種の共重合体、また α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、更にアルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を例示することができる。これらのポリカルボン酸系重合体（A）は、それぞれ単独で、又は少なくとも2種のポリカルボン酸系重合体（A）を混合して用いることができる。

ここで α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が代表的なものである。またそれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン等が代表的なものである。ポリカルボン酸系重合体（A）が α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体の場合には、更にケン化することにより、飽和カルボン酸ビニルエステル部分をビニルアルコールに変換して使用することができる。

また、本発明のポリカルボン酸系重合体（A）が、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体である場合には、本発明の酸素ガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、の観点から、その共重合組成は、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体組成が60モル%以上であることが好ましい。より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%、即ち、ポリカルボン酸系重合体（A）が α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体であることが好ましい。更にポリカルボン酸系重合体（A）が α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体の場合には、その好適な具体例は、アクリル酸、

メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体の重合によって得られる重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体の重合によって得られる重合体、又はそれらの混合物を用いることができる。最も好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、及びそれらの混合物を用いることができる。ポリカルボン酸系重合体（A）が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体の重合体以外の例えば、酸性多糖類の場合には、アルギン酸を好ましく用いることができる。

ポリカルボン酸系重合体（A）の数平均分子量については、特に限定されないが、フィルム形成性の観点で2,000～10,000の範囲であることが好ましく、更に5,000～1,000であることが好ましい。

本発明のフィルムを構成する重合体として、ポリカルボン酸系重合体（A）以外にもフィルムの酸素ガスバリア性、防湿性を損なわない範囲で他の重合体を混合して用いることが可能であるが、ポリカルボン酸系重合体（A）のみを単独で用いることが好ましい。

本発明で用いる多価金属化合物（B）の多価金属種としては、金属イオンの価数が2以上の多価金属原子単体、及びその化合物である。多価金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属、アルミニウム等を挙げることができる。多価金属化合物（B）の具体例としては、前記、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩、その他、多価金属のアンモニウム錯体や多価金属の2～4級アミン錯体とそれら

錯体の炭酸塩や有機酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。それ以外には多価金属のアルキルアルコキシド等を挙げることができる。

これらの多価金属化合物（B）はそれぞれ単独で、また少なくとも2種の多価金属化合物を混合して用いることができる。それらの中でも、本発明で用いる多価金属化合物（B）としては、本発明のフィルムのガスバリア性、及び防湿性、及び製造性の観点で2価の金属化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、アルカリ土類金属、及びジルコニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩や前記金属のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。更に好ましくは、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、及び銅もしくは亜鉛のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。

また、本発明のフィルムの酸素ガスバリア性、及び防湿性を損なわない範囲で、1価の金属からなる金属化合物、例えばポリカルボン酸系重合体（A）の1価金属塩を混合して、又は含まれたまま用いることができる。1価の金属化合物の好ましい添加量は、前記の本発明のフィルムの酸素ガスバリア性、及び防湿性の観点で、ポリカルボン酸系重合体（A）の、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以下である。1価の金属化合物は、部分的にポリカルボン酸系重合体の多価金属塩の分子中に含まれていてもよい。

多価金属化合物（B）の形態は、特別限定されない。しかし後述するように、本発明のフィルム中では、多価金属化合物（B）の一部、又は全部がポリカルボン酸系重合体（A）のカルボキシ基とイオン結合により塩を形成している。

従って、本発明のフィルム中にカルボン酸塩形成に関与しない多価金属化合物（B）が存在する場合には、フィルムの透明性の観点で多価金属化合物（B）は、粒状で、その粒径が小さい方が好ましい。また、後述する本発明のフィルムを作成するためのコーティング混合物を調製する上でも、調製時の効率化、及びより均一なコーティング混合物を得る観点で多価金属化合物は粒状で、その粒径は小さい方が好ましい。多価金属化合物の平均粒径としては、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

本発明のフィルムにおいて、ポリカルボン酸系重合体（A）の量に対する多価金属化合物（B）の量は、フィルムの酸素ガスバリア性、防湿性の観点で、ポリカルボン酸系重合体（A）中の全てのカルボキシ基に対して、好ましくは 0.5 化学当量以上、更に好ましくは 0.8 化学当量以上である。更に、上記観点に加え、フィルムの成形性や透明性の観点から、 10 化学当量以下であることが好ましい。また、最も好ましくは、 1 化学当量以上 5 化学当量以下の範囲である。ここで化学当量とは、化学反応性に基づいて定められた元素（単体）、又は化合物の一定量である。本発明における化学当量は、ポリカルボン酸系重合体（A）中の、カルボキシ基に対する化学当量であるため、 1 化学当量とは酸として作用する 1 当量のカルボキシ基の量を中和する塩基の量を云う。ここで塩基とは多価金属化合物（B）を構成する多価金属である。

本発明のフィルムは、前記のようにポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を少なくとも含み、密度が 1.80 g/cm^3 以上であり、赤外線吸収スペクトルの特定領域を測定し、これから求められる面積比 α が 2.5 以下であり、且つピーク比 β が 1.2 以上であることを特徴としている。このような特徴を有する本発明のフィルムは、酸素ガスバリア性と防湿性を満足するフィルムとなる。本発明のフィルムを構成する重合体分子の構造に、赤外線吸収スペクトルの特定領

域を測定して求められる面積比 α 及びピーク比 β とフィルムの密度がどのように係わりあって酸素ガスバリア性と共に防湿性が発現されるのかについては十分に解明されていない。

本発明において、フィルムの密度は、 1.80 g/cm^3 以上、好ましくは、 $1.80\sim 2.89\text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは、 $1.85\sim 2.89\text{ g/cm}^3$ である。密度が 1.80 g/cm^3 未満のものは、防湿性が不十分で目標とするフィルムが得られない。一方、密度が 2.89 g/cm^3 を超えるものは、使用する多価金属化合物の添加量が増え、塗工後のフィルムの製膜が困難になる。フィルムの密度は、JIS K7112（プラスチックの密度と比重の測定方法）に従って、測定することができる。

次に、フィルムの赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)] について説明する。

本発明において、赤外線吸収スペクトルの面積比 α は、フィルム中の水分量を表す指標として代用する。フィルム中の水分の状態は明確ではないが、本発明のフィルム中の水分は、全てフィルム中に吸着された状態のものを指し、吸着水とする。水分に起因するO-H伸縮振動は、 $3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に幅広い吸収を与える。そこで本発明においては、 $3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルのピーク面積をピーク面積 S_1 ($3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$) と規定した。ピーク面積 S_1 ($3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$) は、 3700 cm^{-1} の吸光度と 2500 cm^{-1} の吸光度の2点を結ぶ直線を基線として、 $3700\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ の範囲の面積積分により求めることができる。

また、ポリカルボン酸系重合体(A)中のカルボキシル基(—COOH)に帰属されるC=O伸縮振動は、 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に、 1700 cm^{-1} 付近に吸収極大を有するピークを与える。また、カルボキシル基の

塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属される $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1600 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有するピークを与える。

これら、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) 及びカルボキシル基の塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属されるピークは、本発明のフィルムの特徴的なピークである。従って、このピークを含む $1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルの面積は、本発明のフィルムの特徴的なピーク面積となる。本発明においては、この面積を、ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) と規定した。ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) は、 1800 cm^{-1} の吸光度と 1500 cm^{-1} の吸光度の2点を結んだ直線を基線として、 $1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の面積積分により求めることができる。

以上から、赤外線吸収スペクトルのピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) と赤外線吸収スペクトルのピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) との比、即ち、ピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) を、赤外線吸収スペクトルの面積比 α と規定し、フィルム中の水分量を表す指標として用いることとした。本発明において、この赤外線吸収スペクトルの面積比 α は、2.5以下、好ましくは0.01以上、2.3以下、更に好ましくは、0.01以上、2.0以下である。面積比 α が2.5を超えるものは、防湿性が不十分となる。

具体的には、本発明において、赤外線吸収スペクトルは、透過法、ATR法 (全反射減衰法)、KBrペレット法、拡散反射法、光音響法 (PAS法) 等で測定し、前記赤外線吸収スペクトルのピーク面積 S_1 及びピーク面積 S_2 を計算し、両者の比を求める。代表的な測定条件例としては、本発明のフィルムが基材上に形成された積層体を試料として、ATR法で、ATRプリズムとしては、KRS-5 (Thallium Bromide-Iodide) を用い、入射角45度、分解能 4 cm^{-1} 、積算

回数 30 回での測定を挙げることができる。

本発明において、フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] は、フィルム中のポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) との金属塩形成の度合いを表す指標として用いる。赤外線吸収スペクトルのピーク比 β を構成するピーク A_1 (1560 cm^{-1}) は、カルボキシ基の塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属される 1560 cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の赤外線吸収スペクトルの吸収ピーク面積又はピーク高さである。即ち、通常カルボン酸塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属される $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) は、 1600 cm^{-1} の吸光度と 1500 cm^{-1} の吸光度の 2 点を結んだ直線を基線として、 $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の範囲の面積積分からピーク面積、 $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収極大の高さからピーク高さを求めることができる。

また、ピーク比 β を構成するピーク A_2 (1700 cm^{-1}) は、前記ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) とは分離独立した赤外線吸収ピークであり、カルボキシ基 ($-\text{COOH}$) に帰属される 1700 cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の赤外線吸収スペクトルのピーク面積又はピーク高さである。即ち、通常、カルボキシ基 ($-\text{COOH}$) に帰属される $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1700 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。ピーク A_2 (1700 cm^{-1}) は、 1800 cm^{-1} の吸光度と 1600 cm^{-1} の吸光度の 2 点を結んだ直線を基線としてと $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲の面積積分からピーク面積、 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収極大の高さからピーク高さを求めることができる。フィルムの吸光度は、フィルム中に存在する赤外活性を持つ化学種の量と比例関係にある。従って、前記赤外線吸収スペクトルのピーク

の比、即ち、ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1}) を赤外線吸収スペクトルのピーク比 β と規定し、フィルム中で多価金属と塩を形成したカルボキシ基の塩 ($-\text{COO}^-$) と遊離カルボキシ基 ($-\text{COOH}$) の量比を表す尺度として代用することができる。

本発明のフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 β は、1.2 以上であるが、フィルムの防湿性の観点から、ピーク比 β は2.0 以上であることが好ましく、4.0 以上であることが更に好ましい。

更に本発明のフィルムに酸素ガスバリア性、及び防湿性を損なわない範囲で、1価の金属からなる金属化合物を混合して用いた場合には、カルボン酸の1価金属塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属される $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。従って、この場合には、赤外線吸収ピーク中のカルボン酸の1価金属塩とカルボン酸多価金属塩に由来する二つの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が含まれる。このような場合にも、前記同様、ピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] は、カルボキシ基の多価金属塩 ($-\text{COO}^-$) と遊離カルボキシ基 ($-\text{COOH}$) の量比を表す尺度としてそのまま用いる。

ピーク比 β を求めるための赤外線吸収スペクトルの測定は、例えば PERKIN-ELMER 社製 FT-IR 2000 を用いて行うことができる。

具体的には、本発明フィルムの赤外線吸収スペクトルを透過法、ATR 法（全反射減衰法）、KBr ペレット法、拡散反射法、光音響法（PAS 法）等で測定し、前記両吸収スペクトルのピーク高さ（極大吸収波数における）又はピーク面積を計測し、両者の比を求める。

代表的な測定条件例としては、本発明のフィルムが基材上に形成された積層体

を試料とし、ATR法で、ATRプリズムとしてはKRS-5 (Thallium Bromide-Iodide) を用い、入射角45度、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数30回での測定を挙げることができる。FT-IRを用いた赤外線吸収スペクトル測定法については、例えば田隅三生 編者、「FT-IRの基礎と実際」を参照することができる。

本発明のフィルムは、高湿度下においても酸素ガスバリア性に優れたフィルムである。従って、本発明のフィルムの30℃、相対湿度80% (RH) において測定した酸素透過度は、本発明のフィルムを構成するポリカルボン酸系重合体 (A) の30℃、相対湿度0%の乾燥条件下における酸素透過係数と同等、もしくはそれ以下であることが好ましい。すなわち本発明のフィルムの30℃、相対湿度80% (RH) における酸素透過度は、好ましくは、 $1000\text{ cm}^3\text{ (STP)} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは、 $500\text{ cm}^3\text{ (STP)} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、更に好ましくは $100\text{ cm}^3\text{ (STP)} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。

本発明のフィルムは、酸素ガスバリア性ととともに防湿性にも特徴がある。即ち、本発明で云うフィルムの防湿性とは、温度40℃、相対湿度90%の雰囲気下で、水蒸気透過度が、 $15\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、好ましくは $10\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、更に好ましくは、 $5\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、最も好ましくは、 $3\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下 (水蒸気供給側の相対湿度を90%) であるフィルムを云う。この値が $15\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ を超えるものでは、本発明が目的とする酸素ガスバリア性と防湿性が優れたフィルムとは云えない。

本発明のフィルムの厚さは、特に限定されないが、フィルム形成時の成形性、フィルムのハンドリング性の観点で、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ から 1 mm の範囲であることが好ましい、更に好ましくは、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは、

0. $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ の範囲である。

フィルム厚さが、 $0.001\ \mu\text{m}$ 未満になると、フィルムの製膜が困難になり、安定的な製造ができなくなる。一方、フィルム厚さが $1\ \text{mm}$ を超えるものは、塗工が難しく、製造する上で問題がある。このようなものでは、酸素ガスバリア性と防湿性を共に満足するフィルムが得られない。

本発明の好ましい実施態様として、ポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を少なくとも含むフィルムを基材（支持体）の少なくとも片方の側に配してなる積層体を挙げることができる。この積層体は、本発明のフィルムを薄膜状に成形する成形性の確保、薄膜状に成形された本発明のフィルムの支持、及び基材に対するガスバリア性の付与等を目的として用いられる。基材の材料としては特に制限はなく、金属類、ガラス類、紙類、プラスチック類等が使用可能である。本来ガスが透過しない金属、ガラス等においてもその欠陥部分のガスバリア性を補償する目的で基材としての使用が可能である。基材の形態については、特に限定はないが、フィルム状、シート状、ボトル、カップ、トレイ等の容器の形態が挙げられる。

基材の構成がプラスチック類である場合、その種類は特に限定されないが、具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体やそれらの共重合体、及びその酸変性物、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステル系重合体やその共重合体、ポリ ϵ -カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレートなどの脂肪族ポリエステル系重合体やその共重合体、

ナイロン6、ナイロン6 6、ナイロン1 2、ナイロン6, 6 6共重合体、ナイロン6, 1 2共重合体、メタキシレンアジパミド・ナイロン6共重合体などのポリアミド系重合体やその共重合体、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイドなどのポリエーテル系重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の塩素系、及びフッ素系重合体やその共重合体、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系重合体やその共重合体、ポリイミド系重合体やその共重合体、その他塗料用に用いるアルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂、更に、セルロース、澱粉、プルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、ゼラチンなどの天然高分子化合物などを用いることができる。それらプラスチック類からなる、未延伸シート、延伸シート、未延伸フィルム、延伸フィルム、及びボトルやカップ、トレイ、袋などの容器等を支持体として用いることができる。

また、前記、プラスチック類からなるシート、フィルムや容器などの表面上に酸化珪素、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化珪素などの無機化合物、金属化合物からなる薄膜が蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法により形成されたものを支持体として用いることができる。一般的にこれら、無機化合物、金属化合物からなる薄膜は、ガスバリア性の付与を目的に用いられる。しかしその使用環境、例えば、高温水蒸気の影響や熱水の影響などによっては、薄膜中にピンホールやクラックが発生し、ガスバリア性が損なわれることがある。そこで本発明のフィルムをこれら支持体に積層することにより、ガスバリア性を補強することができる。

次に、本発明のフィルムの製造方法について説明する。尚、溶媒としては、水を用いた場合を例示する。

本発明のフィルムは、ポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）、及び揮発性塩基（C）又は酸（D）のいずれか一方を溶媒としての水と混合して溶液、又は分散液（塗工液）を得る。ここで原料、ポリカルボン酸系重合体

（A）、多価金属化合物（B）については、前記説明した通りである。ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）は水溶液中では、容易に反応し、不均一な沈殿を形成することがあるため、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と溶媒として水からなる均一な塗工液を得るために、揮発性塩基（C）又は酸（D）のいずれか一方を溶媒としての水と混合する。揮発性塩基（C）としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルフォリン、エタノールアミンが用いられる。また、酸（D）としては、塩酸、酢酸、硫酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等の無機酸、有機酸が用いられる。

均一な混合物の分散液、又は溶液（塗工液）を得るために必要な揮発性塩基（C）の量は、ポリカルボン酸系重合体（A）中のカルボキシ基に対して1化学当量である。しかし多価金属化合物がコバルト、ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩であるような場合には、1化学当量以上の揮発性塩基（C）を加えることにより、それら金属が揮発性塩基（C）と錯体を形成し、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）、及び溶媒としての水からなる透明、均一な溶液が得られる。揮発性塩基（C）の好適な添加量は、ポリカルボン酸系重合体（A）中の全ての、カルボキシ基に対して、1化学当量以上、60化学当量以下、更には2化学当量以上、30化学当量以下であることが好ましい。1化学当量未満の添加量では、均一な溶液（塗工液）が得難く、一方、60化学当量を超えるとフィルムの製造（製膜）に問題が生じる。

揮発性塩基（C）としては、アンモニアが好ましく用いられる。

酸（D）を用いる場合には、カルボキシル基に対して、1化学当量以上、60化学当量以下、好ましくは2化学当量以上、30化学当量以下である。この量が1化学当量未満では、均一な溶液（塗工液）が得難く、一方、60化学当量を超えるとフィルムの製造（製膜）に問題が生じる。酸（D）としては、塩酸が好ましく用いられる。

本発明の製造方法の別の実施態様として、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）、炭酸アンモニウム（E）を溶媒の水と混合して得られる塗工液を基材に塗布して、乾燥、熱処理しフィルムを得ることもできる。炭酸アンモニウム（E）は、多価金属化合物（B）を、炭酸多価金属アンモニウム錯体の状態にして、ポリカルボン酸系重合体（A）の全てのカルボキシル基に対して1化学当量以上の量の多価金属を含む均一な溶液を調製するために添加するものである。炭酸アンモニウム（E）の添加量は、多価金属化合物（B）に対して、モル比、即ち、炭酸アンモニウム（E）のモル数／多価金属化合物（B）のモル数、が0.05～1.0の範囲、好ましくは1～5の範囲である。モル比が0.05未満では、ポリカルボン酸系重合体（A）の全てのカルボキシル基に対して1化学当量を越える量の多価金属塩を含む均一な溶液（塗工液）が得難く、1.0を超えると目的とするフィルムの製造（製膜）に問題が生じる。

以後の説明では、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）又は酸（D）と溶媒として水を用いた塗工液を例として記述する。炭酸アンモニウム（E）を用いる場合も、特別に断りがない限り同様に考えて差しつかえない。

塗工液を得る際、原材料の混合順序には、特別な順序はない。用いる溶媒の具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコ

ール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を挙げることができる。塗工時の廃液処理や、溶媒がフィルムに残留する可能性が生じるなどの問題から水を用いることが好ましい。例えば、溶媒として加えた水の中へ、ポリカルボン酸系重合体（A）としてポリアクリル酸（水溶液状態で入手される）、揮発性塩基（C）としてアンモニア（水溶液状態）、多価金属化合物（B）として酸化亜鉛（粉末状）をこの順序で加え、超音波ホモジナイザーで混合し塗工液を得ることができる。溶媒としての水の量は、塗工装置の塗工適性に合うように、他の添加剤との組合せにより適宜調整する。溶媒は、単一の種類であっても、混合して用いても差しつかえない。

塗工液には、前記成分の他に樹脂、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチブロッキング剤、粘着剤等を適宜添加することができる。特に過剰に存在する多価金属化合物の分散性、塗工性を向上させる目的で、用いた溶媒系に可溶性樹脂を混合して用いることが好ましい。樹脂の好適な例としては、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの塗料用に用いる樹脂を挙げることができる。塗工液中のポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩、多価金属化合物、樹脂、その他の添加剤の総量は、塗工適性の観点から、1重量%～50重量%の範囲であることが好ましい。

塗工液を基材上に塗工する方法は、浸漬（ディッピング）やスプレー、及びコーター、印刷機、或いは刷毛を用いて行う。コーター、印刷機の種類、塗工方式としては、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラ

ビア方式、オフセットグラビア方式などのグラビアコーター、リパースロールコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、ディップコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター等を用いることができる。

塗工液を基材に塗布後、溶媒を蒸発、乾燥させる方法は特に限定されない。自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオープン中で乾燥させる方法、前記コーター付属の乾燥機、例えばアーチドライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤー、赤外線ドライヤーなどを用いることができる。乾燥の条件は、基材、及びポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩、その他の添加剤が熱による損傷を受けない範囲で任意に選択できる。

基材上のポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）、揮発性塩基（C）又は酸（D）からなる層中で、多価金属化合物（B）は未反応分子状、ポリカルボン酸系重合体（A）との多価金属塩、及びポリカルボン酸との金属錯体塩として存在する。ここで金属錯体塩とは、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛と揮発性塩基との錯体を意味する。具体的な金属錯体塩としては、亜鉛や銅のテトラアンモニウム錯体塩を例示することができる。

前記のように塗工液を基材上に塗布し、乾燥して、フィルムを形成した後、基材とともに、又は基材から剥がして、フィルムを60℃～400℃、好ましくは100～300℃、更に好ましくは150～250℃の範囲の温度で熱処理を行う。上記温度範囲内であれば、熱処理に際し、特別な制限はない。通常、好ましくは、不活性ガス雰囲気下、0.1～600MPa、更に好ましくは0.1～1000MPaの加圧下で、好ましくは0.1～3000分、更に好ましくは1～2000分で熱処理が行われる。熱処理温度が400℃を超えるものや熱処理時間が3000分を超えるものでは、目的とする酸素ガスバリア性や防湿性を持つフィルムが得難く、また、生産上の観点からも問題がある。熱処理温度が60℃未

満のものや、熱処理時間が0.1分未満のものでは、水分の除去が充分ではなく、特に防湿性の点から問題が生じるおそれがある。

熱処理方法については、特別な制限はない。熱処理温度を複数回変えて、段階的に昇温し熱履歴を与えてもよい。熱処理装置についても、特に制限されない。例えば、常圧のオープン、加圧下のオートクレーブ、プレス器、連続的加熱装置などで熱処理できる。また、揮発性塩基(C)を除去するため熱処理前に、オートクレーブ中で好ましくは0.1~1 MPa、更に好ましくは0.15~0.8 MPa、最も好ましくは0.2~0.6 MPaに加圧下、好ましくは100~400℃、更に好ましくは110~300℃、最も好ましくは120~200℃の水蒸気で処理した後、熱処理したり、乾燥及び熱処理を連続的に行うこともできる。熱処理方法については、熱風噴射、エアーフローティング、赤外線、マイクロ波、誘電加熱等を挙げることができる。熱処理条件、及び水蒸気での処理条件により、得られるフィルムの密度を調整できる。尚、熱処理が済んだ段階では、揮発性塩基(C)又は酸(D)、或いは炭酸アンモニウム(E)は、揮散しているか、或いは塩となりフィルム中に痕跡が残るがフィルムの性能には影響を与えない。

熱処理が済んだフィルムは、赤外線吸収スペクトルの面積比 α 、赤外線吸収スペクトルのピーク比 β 、フィルム密度、酸素透過度、及び水蒸気透過度が、前記の範囲値となり、酸素ガスバリア性及び防湿性が優れたものとなっていることが分かる。また、フィルム厚さについても、前記の範囲である。

本発明の積層体は、フィルムを基材(支持体)の少なくとも片方の側に配してなる積層体であり、基材の他に、更に他の層を積層した積層体であってもよい。任意の層の構成は、特に限定されないが、基材として例示したプラスチック材料から選択される。例えば、多層フィルムやシートへの強度付与、シール性やシー

ル時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の目的に併せて、1種以上の層を積層することができる。積層方法は、積層材料をコーティングによって積層する方法やフィルム状、又はシート状の積層材料を接着剤を介して、又は介さずして、公知のラミネート法により、積層する方法が挙げられる。具体的なラミネート方法とは、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押し出しラミネート法が挙げられる。積層体としての性質、例えば、酸素透過度、水蒸気透過度は、前記のポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を主成分として含むフィルム単独より劣ることはなく、目的に応じて他の機能を付加した積層体を与えることができる。

本発明のフィルム、及び積層体はフィルム、シートとして製袋等の成形加工をすることにより、包装袋や包装容器を形成することができる。包装体の具体的な形状としては、平パウチ、スタンディングパウチ、ノズル付きパウチ、ピロー袋、ガゼット袋、砲弾型包装袋等の形状が挙げられ、積層フィルムの材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。包装容器の具体的な形状は、ボトル、トレー、カップ、チューブやそれら容器の蓋材、口部シール材等が挙げられ、これについても積層材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。

本発明のフィルム、積層体は、湿度や酸素等の影響により、劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。更に長期にわたり安定した酸素ガスバリア性能が必要で、且つ、ボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。ボイル、レトルト殺菌等の

高温熱水条件下での処理を必要とする物品の具体例としては、例えばカレーやシチュー、パスタソースなどの調味食品、中華料理の素などの合わせ調味料、ベビーフード、米飯、おかゆ、オーブントースター及び電子レンジ用調理済み食品、スープ類、デザート類、農畜産加工品など、農産加工品については、じゃがいも、サツマイモ、トウモロコシ、粟、豆類等の穀物やアスパラガス、ブロッコリー、キャベツ、タケノコ、トマトなどの野菜類、大根、人参、山芋、ゴボウ、レンコンなどの根菜類、キノコ類、リンゴやパイナップルなどの果物類などレトルトやボイル殺菌処理をかねて加熱調理を行うような食品が挙げられる。畜産加工品としては、ソーセージやハムなどが挙げられる。

また、従来高防湿材として、金属、金属箔、ガラスなどが用いられていたが、包装材、或いは電子機器部材の用途では、防湿性、ガスバリア性、透明性、可撓性を有する本発明のようなフィルム、積層体の使用が期待される。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下評価方法について説明する。

1. 赤外線吸収スペクトルの面積比 α （フィルム中の水分量の測定法）

本実施例では、前記の方法の内、ATR法でフィルムの赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)] を求めた。

ここでピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) は、 3700 cm^{-1} の吸光度と 2500 cm^{-1} の吸光度2点を結んだ直線を基線として、 $3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の面積積分により求めた。また、ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) は、 1800 cm^{-1} の吸光度と 1500 cm^{-1} の吸光度の2点を結んだ直線を基線として、 $1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の面積積分により求めた。

2. 赤外線吸収スペクトルのピーク比 β （イオン化度の測定方法）

本実施例では前記した方法の内、ATR法でフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク高さの比からピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] を求めた。

ここでピーク A_1 (1600 cm^{-1}) の吸光度とは、 1600 cm^{-1} の吸光度と 1500 cm^{-1} の吸光度の2点を結んだ直線を基線として、 $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収極大の高さから求めた。またピーク A_2 (1700 cm^{-1}) は、 1800 cm^{-1} の吸光度と 1600 cm^{-1} の吸光度の2点を結んだ直線を基線としてと $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収極大の高さから求めた。

3. 酸素透過度の測定方法

フィルムの酸素透過度は、Modern Control社製酸素透過試験器OXTRANTM2/20を用いて、温度 30°C 、相対湿度 80% (RH) の条件下で測定した。測定方法は、JIS K-7126、B法（等圧法）、及びASTM D3985-81に準拠し、測定値は、単位 cm^3 (STP) / ($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$) で表記した。ここで (STP) は酸素の体積を規定するための標準条件 (0°C 、1気圧) を意味する。本実施例では、等圧法で測定した。

4. 密度測定法

JIS K 7112（プラスチックの密度と比重の測定方法）に規定されたD法（密度こうばい管による測定方法）により測定した。

密度勾配管用液系：四塩化炭素-1，3-ジプロモプロパン（密度範囲： $1.60\sim 1.99\text{ g/cm}^3$ ）、1，3-ジプロモプロパン-臭化エチレン（密度範囲： $1.99\sim 2.18\text{ g/cm}^3$ ）、臭化エチレン-プロモホルム（密度範囲： $2.18\sim 2.89\text{ g/cm}^3$ ）。測定は、 23°C に調節した恒温槽中で行った。

5. 水蒸気透過度の測定方法

防湿性の評価として、水蒸気透過度の測定はJIS K7129-1992プ

ラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法（機器測定法）のB法（赤外センサー法）に則って温度40℃、相対湿度90%で測定した。測定機器は、Modern Control社製水蒸気透過試験機、PERMA TRANを用いて、水蒸気供給側の相対湿度90%RHで行った。測定値は、単位 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ で表記した。

（実施例1）

ポリカルボン酸系重合体として、東亜合成（株）製ポリアクリル酸（PAA）アロンTMA-10H（数平均分子量200,000、25重量%水溶液）を用いた。該PAA水溶液に対して、揮発性塩基としてアンモニア水（和光純薬工業（株）製試薬アンモニア28重量%水溶液）、酸化亜鉛（和光純薬工業（株）製試薬）、蒸留水を下記組成で順次添加し超音波ホモジナイザーで混合し、塗工液を得た。揮発性塩基（アンモニア）による亜鉛の錯体形成性を利用し、酸化亜鉛は完全に溶解し、均一な透明溶液を得た。

（塗液組成）

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	21 g
蒸留水	519 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4.0化学当量）、酸化亜鉛は30mol%（0.6化学当量）、PAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム：東レ（株）製ルミラーS10、厚さ12 μm ）上にバーコーター（RK-PRINT-COAT INSTRUMENT社製K303 PROOFERTM）を用いて塗工し、ドライヤーを用いて乾燥させた。乾燥後の

フィルムをオープン中で200℃、60分間熱処理した。コート層の厚さは1.0 μmであった。得られた積層体について、赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 (3700~2500 cm⁻¹) / ピーク面積 S_2 (1800~1500 cm⁻¹)]、ピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm⁻¹) / ピーク A_2 (1700 cm⁻¹)]、酸素透過度、及び水蒸気透過度を測定、評価した。更にコート層をPETフィルムから剥がして密度を測定し、評価した。結果を表1に示した。

(実施例2)

酸化亜鉛含有量を下記に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にして、積層体を作成した。得られた積層体について、実施例1と同様に評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	35 g
蒸留水	505 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400 mol % (4.0 化学当量)、酸化亜鉛は50 mol % (1.0 化学当量)であった。PAA濃度は6.25 重量%である。

(実施例3)

熱処理条件を200℃、30分間に変えたこと以外は、実施例2と同様にして、積層体を作成した。得られた積層体について、実施例1と同様に評価した。

(実施例4)

熱処理条件を200℃、15分間に変えたこと以外は、実施例2と同様にして、

積層体を作成した。得られた積層体について、実施例 1 と同様に評価した。

(実施例 5)

熱処理条件を 150℃、60 分間に変えた以外は、実施例 2 と同様にして積層体を作成した。得られた積層体は、実施例 1 と同様に評価した。

(実施例 6)

熱処理条件を 100℃、60 分間に変えた以外は、実施例 2 と同様にして、積層体を作成した。得られた積層体は、実施例 1 と同様に評価した。

(実施例 7)

実施例 1 の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化銅	34 g
蒸留水	506 g
合計	1000 g

実施例 7 では多価金属化合物として酸化銅（和光純薬工業（株）製試薬）を用いた。上記塗液構成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 400 mol %（4.0 化学当量）、酸化銅は 50 mol %（1.0 化学当量）であった。PAA 濃度は 6.25 重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例 8)

実施例 1 の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いたこと以外は、実施例 1

と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量% 水溶液	250 g
28 重量% アンモニア水	210 g
酸化銅	17 g
酸化亜鉛	17.5 g
蒸留水	505.5 g
合計	1000 g

実施例 8 では多価金属化合物として酸化銅、及び酸化亜鉛（ともに和光純薬工業（株）製試薬）を混合して用いた。上記塗液構成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 400 mol %（4.0 化学当量）、酸化銅は 25 mol %（0.5 当量）、酸化亜鉛は 25 mol %（0.5 化学当量）であった。PAA 濃度は 6.25 重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例 9)

実施例 1 の塗液組成に炭酸アンモニウムを加えたこと以外は、実施例 1 と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量% 水溶液	250 g
28 重量% アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	21 g
炭酸アンモニウム	90 g
蒸留水	429 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 400 mol %（4.0 化学当量）、酸化亜鉛は PAA 中のカルボキシ基に対して 30 mol %

% (0.6 化学当量)、炭酸アンモニウム／酸化亜鉛のモル比は3.6であった。PAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例10)

実施例9の塗液組成に代えて酸化亜鉛の含有量を増加し、塗液組成を下記の様にしたこと以外は、実施例9と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	35 g
炭酸アンモニウム	150 g
蒸留水	355 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol% (4.0 化学当量)、酸化亜鉛はPAA中のカルボキシ基に対して50mol% (1.0 化学当量)であった。炭酸アンモニウム／酸化亜鉛のモル比は3.6であった。また、PAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例11)

実施例9の塗液組成に代えて酸化亜鉛の含有量を増加し、塗液組成を下記の様にしたこと以外は、実施例9と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	52.5 g

32

炭酸アンモニウム	2 2 4 g
蒸留水	2 6 3 . 5 g
合計	1 0 0 0 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4.0化学当量）、酸化亜鉛はPAA中のカルボキシ基に対して75mol%（1.5化学当量）であった。炭酸アンモニウム／酸化亜鉛のモル比は3.6であった。また、PAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

（実施例12）

実施例9の塗液組成に代えて酸化亜鉛の含有量を増加し、塗液組成を下記の様にしたこと以外は、実施例9と同様に積層体を作成し、評価した。

（塗液組成）

PAA 25重量%水溶液	2 5 0 g
28重量%アンモニア水	2 1 0 g
酸化亜鉛	7 0 g
炭酸アンモニウム	3 0 0 g
蒸留水	4 2 0 g
合計	1 0 0 0 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4.0化学当量）、酸化亜鉛はPAA中のカルボキシ基に対して100mol%（2.0化学当量）であった。炭酸アンモニウム／酸化亜鉛のモル比は3.6であった。また、PAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

（実施例13）

実施例 9 の塗液組成に代えて酸化亜鉛の含有量を増加し、塗液組成を下記の様にしたこと以外は、実施例 9 と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量% 水溶液	250 g
28 重量% アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	140 g
炭酸アンモニウム	300 g
蒸留水	100 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 400 mol % (4.0 化学当量)、酸化亜鉛は PAA 中のカルボキシ基に対して 200 mol % (4.0 化学当量) であった。炭酸アンモニウム/酸化亜鉛のモル比は 3.6 であった。PAA 濃度は 6.25 重量% であった。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例 14)

実施例 12 と同様に乾燥して得た積層体を、熱処理する前に、オートクレーブに入れ、120℃、1 kg/cm² のスチーム雰囲気下で、30 分間スチーム処理したこと以外は、実施例 12 と同様に積層体を作成した。この積層体を評価した。

(実施例 15)

塗液組成を下記に示すものを用いた以外は、実施例 1 と同様に積層体を作成し、評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量% 水溶液	250 g
塩酸 30 重量% 水溶液	126 g

34

酸化亜鉛	70 g
蒸留水	554 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、酸化亜鉛はPAA中のカルボキシ基に対して100mol%（2.0化学当量）であった。PAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液は透明均一であった。

（比較例1）

前記、実施例1～15で熱処理を行わなかった場合の積層体の密度、赤外線吸収スペクトルの面積比 α 、及び水蒸気透過度を評価した。結果は、表1に示した。

（比較例2）

酸化亜鉛含有量を変えるために、下記の塗膜組成をの塗液を用いたこと以外は実施例1と同様にして、積層体を作成し、評価した。

（塗液組成）

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	15 g
蒸留水	525 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4.0化学当量）、酸化亜鉛は21mol%（0.42化学当量）であった。PAA濃度は6.25重量%であった。

（比較例3）

熱処理条件を40℃、60分間に変えたこと以外は、実施例2と同様にして、

積層体を作成し、評価した。

(参考例 1)

ポリカルボン酸系重合体として、東亜合成（株）製ポリアクリル酸（PAA）アロンTMA-10H（数平均分子量200,000、25重量%水溶液）250gに蒸留水750gを添加し、超音波ホモジナイザーで混合し、塗工液を得た。塗工液中のPAA濃度は6.25重量%であった。得られた塗液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム：東レ（株）製、ルミラーS10、厚さ12 μ m）上にバーコーター（RK-PRINT-COAT INSTRUMENT社製、K303 PROOFERTM）を用いて塗工し、ドライヤーで乾燥させた。コート層の厚さは1.0 μ mであった。得られた積層体について、酸素透過度を評価した。

(参考例 2)

延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム：東レ（株）製、ルミラーS10、厚さ12 μ m）の酸素透過度を評価した。

表 1

	ポリ カルボン 酸 (A)	多価金属化合物 (B)		揮発性塩基 (C) の種類	酸 (D) の種類	炭酸 アンモニウム (E) の有無	ピーク 比 β (*1)	熱処理条件	密度	面積比 α (*2)	WVTR (*3)	O ₂ TR (*4)	比較例 1 (*5)		
		種類	化学当量										密度	面積比 α (*2)	WVTR (*3)
実施例 1	PAA	ZnO	0.6	アンモニア	—	なし	1.4	200℃、 60分	1.82	1.5	1.0	50	1.72	4.0	5.0
実施例 2	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	なし	8	同上	1.85	1.5	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 3	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	なし	8	200℃、 30分	1.85	1.5	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 4	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	なし	8	200℃、 15分	1.86	1.5	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 5	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	なし	8	150℃、 60分	1.85	1.8	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 6	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	なし	8	100℃、 60分	1.85	2.0	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 7	PAA	CuO	1.0	アンモニア	—	なし	8	200℃、 60分	1.85	1.5	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 8	PAA	ZnO + CuO	0.5 + 0.5	アンモニア	—	なし	8	同上	1.86	1.5	1	5	1.78	3.5	5.0
実施例 9	PAA	ZnO	0.6	アンモニア	—	あり	1.4	同上	1.82	1.5	1.0	50	1.72	4.0	5.0
実施例 10	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	あり	8	同上	1.86	1.5	1	5	1.77	3.5	5.0
実施例 11	PAA	ZnO	1.5	アンモニア	—	あり	8	同上	2.12	1.4	1	5	2.02	3.5	5.0
実施例 12	PAA	ZnO	2.0	アンモニア	—	あり	8	同上	2.20	1.3	1	5	2.14	5.5	5.0
実施例 13	PAA	ZnO	4.0	アンモニア	—	あり	8	同上	2.40	1.3	1	5	2.23	6.0	5.0
実施例 14	PAA	ZnO	2.0	アンモニア	—	あり	8	スチーム処理 +200℃, 60分	1.85	1.5	1	5	1.74	7.0	5.0
実施例 15	PAA	ZnO	2.0	—	植酸	なし	8	200℃、 60分	1.86	1.5	1	5	1.76	3.5	5.0
比較例 2	PAA	ZnO	0.42	アンモニア	—	なし	0.8	同上	1.69	1.5	5.0	100	1.69	4.0	5.0
比較例 3	PAA	ZnO	1.0	アンモニア	—	なし	8	40℃、 60分	1.77	4.0	5.0	5	1.77	4.0	5.0
参考例 1	PAA					—	—	—	—	—	—	300 (*6)	—	—	—
参考例 2	PETフィルム					—	—	—	—	—	5.0	1400	—	—	5.0

表中の記号は次の通りである。

ピーク比 β (*1) : 赤外線スペクトルのピーク比 β (ピーク A_1 (1560cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700cm^{-1}))

面積比 α (*2) : 赤外線スペクトル面積比 α (ピーク面積 S_1 ($3700\sim 2500\text{cm}^{-1}$) / ピーク S_2 ($1800\sim 1500\text{cm}^{-1}$))

WVTR (*3) : 40°C 、相対湿度 90% での水蒸気透過度、単位 : $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$

O_2TR (*4) : 30°C 、相対湿度 80% での酸素透過度、単位 : $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$

比較例 1 (*5) : 実施例 1 ~ 15 において熱処理を行わなかった例

参考例 1 の O_2TR (*6) : 30°C 、相対湿度 0% での酸素透過度、単位 : $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$

産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を含む溶液を、塗布して得た乾燥皮膜を所定の条件で熱処理することにより、高酸素ガスバリア性と防湿性を有するフィルムが提供できる。これにより酸素ガスとの接触を嫌う食品ばかりでなく、湿気を嫌う食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器、或いは電子機器部材の提供が可能となった。

請 求 の 範 囲

1. ポリカルボン酸系重合体 (A) の多価金属塩を少なくとも含み、密度が 1.80 g/cm^3 以上であり、赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)] が 2.5 以下であり、且つ赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] が 1.2 以上であるフィルム。
2. ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.5 化学当量以上の量の多価金属を含むことを特徴とする請求項 1 記載のフィルム。
3. ポリカルボン酸系重合体 (A) が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも 1 種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、又はそれらの混合物である請求項 1 又は 2 記載のフィルム。
4. 多価金属が 2 価である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフィルム。
5. 水蒸気透過度が $15 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下 (40°C 、相対湿度 90%) である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフィルム。
6. 酸素透過度が $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下 (30°C 、相対湿度 80%) である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフィルム。
7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフィルムを基材の少なくとも片側に配してなる積層体。
8. ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 又は酸 (D) のいずれか一方、及び溶媒を含む混合物の溶液又は分散液 (塗工液) を、基材上に塗工し、フィルムを形成した後、基材とともに、又は基材からフィルムを分離して、 $60^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熱処理することを特徴とする赤外線吸収スペクトルの面積比 α [ピーク面積 S_1 ($3700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) / ピーク面積 S_2 ($1800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)] が 2.5 以下で、赤外線吸収スペクトルのピーク比 β [ピーク A_1 (1560 cm^{-1}) / ピーク A_2 (1700 cm^{-1})] が 1.2 以上であるフィルム。

700 cm^{-1})]が1.2以上であって、且つ、密度が 1.80 g/cm^3 以上であるフィルムの製造方法。

9. ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.5化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) を加えることを特徴とする請求項8記載のフィルムの製造方法。

10. ポリカルボン酸系重合体 (A) が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、又はそれらの混合物である請求項8又は9記載のフィルムの製造方法。

11. 多価金属化合物 (B) が2価の金属化合物である請求項8～10のいずれかに記載のフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, B29C41/12//C08L33:02, B29K33:00, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, B29C41/12, C08L33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-102016 A (Toyota Motor Corp.), 18 April, 1995 (18.04.95), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 11-029607 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2003-292713 A (Rengo Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2004 (09.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2003/0091317 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims & AU 2003235098 A1	1-11
E,A	JP 2004-322625 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims (Family: none)	1-11
E,A	JP 2004-322626 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08J5/18 B29C41/12 // C08L33:02 B29K33:00 B29L7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08J5/18 B29C41/12 C08L33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 07-102016 A (トヨタ自動車株式会社) 1995. 04. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-029607 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 02. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-292713 A (レンゴー株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
PA	WO 2003/0091317 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2003.11.06, 特許請求の範囲 & AU 2003235098 A1	1-11
EA	JP 2004-322625 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.11.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
EA	JP 2004-322626 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.11.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11